

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-40264

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号 庁内整理番号  
6715-2H

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 静電潜像現像用トナー

大阪国際ビルミノルタカメラ株式会社内

⑯ 特 願 昭55-116146  
⑰ 出 願 昭55(1980)8月23日  
⑱ 発 明 者 郡俊太郎  
大阪市東区安土町2丁目30番地  
大阪国際ビルミノルタカメラ株式会社内  
⑲ 発 明 者 加藤仁  
大阪市東区安土町2丁目30番地

⑳ 発 明 者 伊藤昇  
大阪市東区安土町2丁目30番地  
大阪国際ビルミノルタカメラ株式会社内  
㉑ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会社  
大阪市東区安土町2丁目30番地  
大阪国際ビル  
㉒ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 着色剤と、正荷電性を付与する帯電制御剤と、バインダーとからなり、前記バインダーの少なくとも一部がルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(2) ルイス酸官能基がカルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、グリシジル基からなる群から選ばれる基である特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナー。

(3) ルイス酸官能基がカルボキシル基であり、熱可塑性樹脂の酸価が $8 \sim 200 \text{ mg-KOH/g}$ である特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナー。

(4) ルイス酸官能基がグリシジル基であり、熱可塑性樹脂のエポキシ当量が $300 \sim 20000$ であり、その数平均分子量が $6000 \sim 60000$ である特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、静電潜像現像用のトナーに関し、特に帯電特性に優れた静電潜像現像用正帯電性トナーに関する。

一般に、電子写真における静電潜像現像剤としては一成分系と二成分系のものがあるが、後者の現像剤が汎用されている。この種の二成分系現像剤としては、比較的大径( $80 \sim 200 \mu$ )の鉄粉やガラスビーズなどのキャリアと、着色剤をバインダーにより分散、結着させてなる微細な粒子、いわゆるトナーとを混合したもの、あるいはこれら従来の二成分系現像剤における問題点を解決するために開発され、実用に供せられるようになってきたもの、例えば特開昭54-66134号に示されるように磁性材料粉末をバインダーにより分散、結着させてなる平均粒径 $5 \sim 30 \mu$ の微細な粒子を鉄分等の代りにキャリアとして用いるものなどが知られている。二成分系の現像剤はキャリアとトナーとを混合するとき、お互いが摩擦し

## 特開昭57-40264(2)

あいそれぞれ逆の帯電性を持つが、お互いの摩擦帯電系列のレベルの差により帯電量が決まり、レベルの差を大きくすると帯電量は大きくなるが、逆にレベルを小さくしたり、キャリアとトナーとを同じレベルにすると摩擦帯電はしなくなる。従つて任意の帯電量を持つトナーを選択するためには、キャリアとトナーを適当に選択すれば良いわけであるが、現像器のシステムにより使用できるキャリアは決まってくるので、帯電量の調整はトナーの組成により変える事が一般に行われている。一般的にはトナーの帯電性は二成分<sup>系</sup>現像剤中のトナーの場合、キャリアとの摩擦により決まる。即ち、お互いの摩擦帯電系列が離れているほど高い帯電性を帯ると考えられている。そこでキャリアとトナーの摩擦帯電系列に差をつけるために特にトナーに帯電制御剤を用いたり、また顔料であるカーボンブラックの添加量を変えたり、またバインダー樹脂の種類や共重合樹脂のモノマー<sup>の</sup>を変えたり、またそれらの樹脂を多少ブレンドしたりすることにより帯電性をコントロールしている。

この帯電性についてはエレクトロンを押し出し、それ自身が正に帯電する様な物質——電子供与性物質——を添加することにより、正荷電性にすることが出来るし、また電子を引き寄せるような物質——電子親和性物質——を添加すると負荷電性にすることが出来る。また、用いる樹脂の種類も帯電性を左右し、一般にスチレン系の樹脂は負荷電性を、分子中に窒素を含む樹脂は正荷電性を示すが、正荷電性を与える電子供与性の物質をスチレン系の樹脂に添加して正荷電性トナーにしたような場合、樹脂の極性とは逆の極性を与えているわけであるから、荷電性は特に不安定で初期に与えられた電荷を長期間保つことができない。なお、上記の場合のみに限らず他の場合でもトナー自体が初期に与えられた電荷を長時間保つことができない場合もある。すなわち、トナーとキャリアを混合し、摩擦帯電させて現像剤を調整した後、長時間放置しておく、トナーが現像剤調整初期に持っていた電荷は保管条件にもよるが、指数関数的に減衰する。温度が高かつたり、また、湿度が

高いと減衰は大きく、逆に温度や湿度が低いと減衰は小さい。実際に複写機で現像剤を用いるときは、現像時現像器内で攪拌されるため、たとえ少々減衰しても（現在実用化されているトナーの帯電量の半減時間（ $\tau$ 値）は減衰の速いもので約一週間である。）、適時摩擦を受け、再び帯電するので極めて早い減衰をするトナー以外は、實際上問題は少ない。しかし、現像剤を調製後新たに製造された現像器に装填する場合、あるいは、現像剤を新しいものと交換する場合、調製してから使用するまでの間に現像剤は種々の環境条件に晒されるし、また使用されるまでには、かなりの日数が経っていることもあるため、従来の現像剤のトナーでは帯電量の減衰をさけることは、困難であつた。

この様に静電保管により帯電量の減衰した現像剤を用いて静電潜像を現像することは、トナーの帯電量が低くなつた事に因る画像への影響、即ち画像濃度の上昇、バックのカブリ、それから現像スリーブ上の現像剤の移動に伴うトナーの飛散な

どの原因となる。そこで理想的には、工場出荷時に設定した電荷をいつまでも保ち、種々の環境条件や日数を経ても、減衰の少ないものが好ましいが、従来のトナーではこれを満足させることはできなかった。

本発明に係る問題点を解決すべくなされたものであつて、静電保管時の電荷減衰率の少ないトナーを提供することを目的とする。

本発明に係る静電潜像現像用トナーは、着色剤と正荷電性を付与する帯電制御剤と、バインダーとからなり、前記バインダーの少なくとも一部がルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とするものである。

正荷電性を付与する帯電制御剤としては、ニグロシン系のオイルブラックや、解離して正イオンとなるイオン中心を有する染料等が使用できる。具体的には、ニグロシン系のオイルブラックとしてオリエント化学のスペシャルブラックEB、オイルブラックBY、同BS、ニグロシンベースEX、が、また、染料としては、トリフェニールメ

## 特開昭57-40264(3)

タン系の塩基性染料(クリスタルバイオレット、ビクトリアブルー、メチルバイオレット)等がある。

ルイス酸官能基とは電子対を引き寄せるものをいい、具体的には例えば、カルボキシル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、グリシジル基、ニトリル基、エポキシ基などの電子吸引基があげられる。この種のルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂の他、一官能性メタクリルモノマー、またはアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸から選ばれるモノマーと非官能性メタクリルモノマーの一種または二種以上を共重合させるかあるいは、さらにステレンを共重合させることにより得られるものを使用することができる。一官能性メタクリルモノマーにはメタクリル酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

非官能性メタクリルモノマーには、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブ

ロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソブチルなどが含まれるが、これらに限定されるものではない。

上記ルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂はそのルイス酸官能基が電子対を引き寄せるため負イオンとなるが、これをより強い正帯電性を与える帯電制御剤と共存させてトナーを形成すると正帯電性を示し、しかもルイス酸官能基に起因する負イオンと帯電制御剤の正イオンとが互いにイオンの引きあつて、正イオンが安定となり、熱的に活性化エネルギーが高くなつても、より安定した帯電性を示す。

バインダーとしては、上記ルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂を単独、または異種のルイス酸官能基を有する熱可塑性樹脂をブレンドして用いてもよいし、それとルイス酸官能基を持たない熱可塑性樹脂とブレンドして用いてもよい。いずれの場合でもルイス酸官能基がカルボキシル基である場合には、その熱可塑性樹脂の酸価が8~200 $\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ であることが望ましい。これは8 $\text{mg}$

$\text{KOH/g}$ 以下ではこの効果が顕著でなく、また200 $\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ 以上では樹脂の合成が容易ではなく、また負極性が強くなりすぎ、正帯電性トナーとしての安定性が逆にそこなわれることになるからである。なお酸価とは、100 $\text{g}$ の樹脂中のカルボキシル基を中和するのに必要な $\text{KOH}$ のミリグラム数を意味し、この値により樹脂中に含まれるカルボキシル基の量が実質的に表わされる。

また、ルイス酸官能基がグリシジル基である場合、エポキシ価が300~20000であり、且つ、数平均分子量が6000~60000であることが望ましい。これはエポキシ価が300以下では分子量が小さくなるため、保存安定性が悪いばかりでなく、相対的に1分子中のグリシジル基が多くなりすぎ、製造時において熱混練などの作業のときに一部熱によりグリシジル基が開裂して三次元的に架橋し、ゲル化することにより粘度が非常に高くなり、製造性が悪いばかりでなく、定着性にも悪影響を及ぼす。また、エポキシ価が20000以上では1分子中のグリシジル基の数

が少なくなるので効果が顕著に表われないからである。ここで、エポキシ価とは、ゲル・パーミエーションクロマトグラフ(GPC)で測定した数平均分子量( $M_n$ )を、平均1分子中に含まれるグリシジル基の数で除した値をいう。

次に実施例を用いてこの発明を具体的に記する。

## 実施例1

テトラヒドロフラン100重量部を冷却器を備えた四ツ口フラスコに入れ、窒素気流を通じながら加熱還流した中に、

ステレン	100重量部
ブチルメタクリレート	78
2-エチルヘキシルメタクリレート	16
メタクリル酸	4
アゾビスイソブチロニトリル	5

を3時間かけて滴下し、さらに5時間攪拌を続けたあと、溶媒を留去し固型ルイス酸官能基を有する共重合樹脂を得る。この共重合樹脂の酸価は、14 $\text{mg} \cdot \text{KOH/g}$ で、分子量(数平均分子量( $M_n$ )20000、重量平均分子量( $M_w$ )44000)であ

つた。この共重合樹脂100重量部に対し、カーボンブラック（三菱化成MA#100）を5重量部、オイルブラック（オリエント化学製、オイルブラック#BS）、を2重量部混合し、常法により混練したあとと粉碎、分級して、平均径12μの正帯電性トナーを得た。

※GPCを用いて測定し、標準ポリスチレンによる校正曲線により算出した。

#### 実施例2

スチレン	100重量部
メタクリル酸	28
メチルメタクリレート	16
ブチルメタクリレート	11
2-エチルヘキシルメタクリレート	16
アゾビスイソブチロニトリル	1.6

上記組成を用いて実施例1と同様にしてルイス酸官能基を有する共重合樹脂を得る。

この樹脂の酸価は105mg KOH/gで、分子量（Mn:18000、Mw:45000）であつた。この共重合樹脂100重量部に対し、カーボンブラック

#### 特開昭57-40264(4)

（三菱化成MA#44）を4重量部、オイルブラック（オリエント化学-オイルブラック#BY）8重量部を混合し、混練したあとと粉碎、分級を行い、平均径13μの正帯電性トナーを得る。

#### 実施例3

スチレン	100重量部
ブチルメタクリレート	89
メタクリル酸	82
アゾビスイソブチロニトリル	3.4

上記原料を用いて実施例1と同様の方法で共重合樹脂を得る。樹脂の酸価は120mg KOH/gで、分子量はMn:11000、Mw:25000であつた。この樹脂と無極性のスチレン-アクリル系の共重合樹脂ハイマーSBM-73（三洋化成製）を1:1割合でブレンドした樹脂100重量部に対し、カーボンブラック（三菱化成MA#100）8重量部、オイルブラック（オリエント化学-スペシャルブラックEB）7重量部を混合し、混練したあと、粉碎、分級を行い、平均径14μの正帯電性トナーを得る。

#### 実施例4

スチレン	100重量部
メチルメタクリレート	17
ブチルメタクリレート	48
2-エチルヘキシルメタクリレート	80
グリシジルメタクリレート	2
アゾビスイソブチロニトリル	5

上記組成を用い、実施例1と同様にして共重合樹脂を得る。

この共重合物の分子量は数平均分子量（Mn）:25000、重量平均分子量（Mw）51000）であつた。また、エポキシ価は11000~12000であつた。この共重合樹脂100重量部に対し、カーボンブラック（三菱化成MA#100）を5重量部、オイルブラック（オリエント化学-オイルブラックBS）を2重量部混合し、混練したあとと粉碎、分級して平均径13μの正帯電性トナーを得る。

#### 実施例5

スチレン	100重量部
ブチルメタクリレート	72

グリシジルメタクリレート	22重量部
アゾビスイソブチロニトリル	2

上記組成を用い、実施例1と同様にしてルイス酸官能基を有する共重合樹脂を得る。この樹脂の分子量はMn:35000、Mw:77000であつた。この共重合樹脂のエポキシ価は1200~1300であつた。この共重合樹脂100重量部に対し、カーボンブラック（三菱化成MA#8）を3重量部、オイルブラック（オリエント化学-オイルブラックBS）を3重量部混合し、混練したあと、粉碎、分級を行い、平均径12μの正帯電性トナーを得る。

#### 実施例6

スチレン	100重量部
メチルメタクリレート	40
2-エチルヘキシルメタクリレート	40
グリシジルメタクリレート	52
アゾビスイソブチロニトリル	6.6

上記組成を用い、実施例1と同様にしてルイス酸官能基を有する共重合樹脂を得る。この樹脂は

分子量が  $M_n:13000$ 、 $M_w:85000$  で、エポキシ価が  $500 \sim 600$  であつた。この樹脂と無極性のスチレン-アクリル系の共重合樹脂ハイマーSBM73(三洋化成製)を1:1の割合でブレンドした樹脂100重量部に対し、カーボンブラック(三菱化成MA#100)を7重量部、オイルブラック(オリエント化学-オイルブラックBY)を7重量部混合し、混練したあと、粉碎、分級を行い、平均径  $1.8 \mu$  の正帯電性トナーを得る。

#### 比較例1

メタクリル酸を除いた以外は実施例1と同じ組成のものを用い、実施例1と同様にして共重合樹脂(分子量  $M_n:19000$ 、 $M_w:48000$ )を得、これを実施例1と同様にして平均粒径  $1.2 \mu$  のトナーを得る。

#### 比較例2

メタクリル酸を除いた以外は実施例2と同組成のものを用い、実施例1と同様にして共重合樹脂(分子量  $M_n:20000$ 、 $M_w:46000$ )を得、これを実施例2と同様にして平均粒径  $1.3.5 \mu$  の

トナーを得る。

#### 比較例3

無極性のスチレン-アクリル共重合樹脂100重量部、カーボンブラック(三菱化成製MA#100)3重量部、オイルブラック(オリエント化学製スペシャルブラックES)7重量部を混合し、実施例3と同様にして平均粒径  $1.3.5 \mu$  のトナーを得る。

#### 比較例4

グリンジルメタクリレートを除いた以外は実施例4と同組成のものを用い、実施例1と同様にして共重合樹脂(分子量  $M_n:22000$ 、 $M_w:48000$ )を得、これを実施例4と同様にして平均粒径  $1.2 \mu$  のトナーを得る。

#### 比較例5

グリンジルメタクリレートを除いた以外は実施例5と同組成のものを用い、実施例1と同様にして共重合樹脂(分子量  $M_n:32000$ 、 $M_w:70000$ )を得、これを実施例5と同様にして平均粒径  $1.8 \mu$  のトナーを得る。

#### 比較例6

グリンジルメタクリレートを除いた他は実施例6と同組成のものを用いて、実施例1と同様にして共重合樹脂(分子量  $M_n:15000$ 、 $M_w:29000$ )を得、これとハイマーSBM-73を1:1の割合でブレンドし、平均径  $1.4 \mu$  のトナーを得る。

#### 比較例7

ハイマーSBM-73(三洋化成製スチレン-アクリル系コポリマー)100重量部に対し、オイルブラックSN-4(オリエント化学製、ステアリン酸とオイルブラックとの塩)5重量部、カーボンブラック(三菱化成MA#100)4重量部を混練した後、粉碎、分級して平均径  $1.2 \mu$  の正帯電性トナーを得る。

上記各実施例及び比較例で得られた各トナーの帯電特性を調べるため、下記組成を用いて常法により平均粒径  $2.1 \mu$  のマイクロキャリアを調製し、このキャリアと各トナーとを電解比100:10の割合で混合し、攪拌して帯電させ、各々をポリ瓶に入れ、湿気の流入がない様にシールをして密封

したあと、 $85^\circ\text{C}$ の雰囲気中に保管し(温度が高い方が早く減衰する)、帯電量の経時変化を測定した。

#### (キャリアの組成)

ブライオライトACL(グッドイヤー社製スチレン-アクリル共重合樹脂) 100重量部

四三酸化鉄(チタン工業製マビコブラックBL500) 200重量部

カーボンブラック(三菱化成製MA#100) 5重量部

またこれとは別に、鉄粉キャリア(日本鉄粉製TEF-V)100重量部と上記各トナー5重量部についても測定した。その結果を次表に示す。

特開昭57-40264(6)

キヤリヤ	トナー	攪拌直後	3日後	1週間後	1ヶ月後
マイク ロキヤ リヤ	実施例1	18 $\mu\text{C/g}$	12 $\mu\text{C/g}$	11 $\mu\text{C/g}$	10 $\mu\text{C/g}$
	" 2	14	18	18	11
	" 3	16	15	12	12
	" 4	12	11	10	8.5
	" 5	15	14	12	11
	" 6	10	9	8	7.5
	比較例1	14	11	8	5
	" 2	16	12	9	6
	" 3	17	14	9	7
	" 4	12	10	7	4
	" 5	14	11.5	9	5.5
	" 6	10	7.5	6	3
	" 7	15	12	10	8
沙 の キ ヤ リ ヤ	実施例1	6	5	4	4
	" 2	8	6	5	5
	" 3	9	7	6	5
	" 4	7	6	5	4.5
	" 5	9	8	7	6
	" 6	6	5	4.5	4

キヤリヤ	トナー	攪拌直後	3日後	1週間後	1ヶ月後
鉄 粉 キ ヤ リ ヤ	比較例1	6 $\mu\text{C/g}$	4 $\mu\text{C/g}$	3 $\mu\text{C/g}$	1 $\mu\text{C/g}$
	" 2	7	4	3	2
	" 3	10	7	5	3
	" 4	8	6	4	2.5
	" 5	10	8	6.5	3.5
	" 6	7	5	4	2.5
	" 7	8	5	4	3

上記表から明らかなように、本発明に係る静電潜像現像用トナーは従来のものに比べて帯電量の減衰量が著しく少なく、1ヶ月後でも攪拌直後の帯電量の約70～90%を保持し優れた帯電特性を示している。また、単にルイス酸官能基を持たない熱可塑性樹脂にルイス酸官能基を有するステアリン酸を混合して形成したトナー（比較例7）では帯電特性の向上は認められず、本発明のものに比べ著しく劣ることがわかる。

また、1ヶ月経過後の各現像剤を市販の磁気刷

子現像装置の中に入れ、帯電・露光した感光を現像したところ、本発明に係るトナーに関しては全然問題なかったが、比較例1～7のトナーに関してはトナー飛散が大きく、またカブリが目立つた。さらに、本発明に係るトナーは一成分系現像剤用トナーとしても使用することができることが確認された。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社  
代理人 井 雄 士 青 山 保 彦 ほか2名